# 基于 GC/MS 方法对毒品原植株上罂粟碱分布的研究

张昌方[1*]，李　婧[2]，祁秋景[2]，王扬朔[1]，刘　欢[1]

（1.六安市公安司法鉴定中心,六安 237000；2.安徽省公安厅物证鉴定中心，合肥 230061）

**摘　要：目的**通过 GC-MS 分析，系统地分析并建立了罂粟碱在毒品原植株分布的模型。**方法** 取不同部位的罂粟原植株各 100mg，通过 5ml0.5%的冰醋酸溶液酸化处理后取上清液。再调整成 PH=8.7 的碱性环境，加入 2ml 提取剂(二氯甲烷：异丙醇=3:1),超声 30min 后离心取下清液，进行 GC-MS (EI)分析。**结果** 通过对毒品原植株不同部位的罂粟碱成分进行分析，发现罂粟碱含量由低到高的顺序是根＜茎＜叶＜花＜果实；植物种子中并未检出罂粟碱成分；罂粟幼苗的罂粟碱含量极低，浓缩定容后才能检出。**结论** 本实验系统地分析了罂粟碱在毒品原植株中含量的分布，填补了国内在毒品原植株中罂粟碱分布研究的空白，给以后遇到类似案件的实验室提供 GC-MS 方法参考和毒品原值株案件的借鉴。

**关键词：**罂粟碱；原植株；分布；提取物；气相色谱-质谱联用（GC-MS）

# Study on the distribution of papaverine on the original plants of narcotic drugs based on GC/MS

ZHANG Changfang[1*],LI Jing[2],QI Qiujing[2],WANG Yangshuo[1],LIU Huan[1]

（*1. Lu'an Public Security Judical Identification Center, Lu'an237000, China*; *2.Institute of Forensic Science of Anhui Provincial Public Security Department*, *Hefei* 230061, *China*）

**ABSTRACT: Objective** Analyzed by GC-MS,A model for the distribution of papaverine in the original plant was established. **Methods** Different parts of the original opium poppy plant 100 mg, The supernatant was obtained by acidizing 5 ml 0.5% glacial acetic acid solution.Adjust to ph = 8.7 alkaline,Add 2 ml of the extract (Chloroform: isopropyl alcohol = 3:1),After 30 min of ultrasound, the liquid was removed by centrifugation,and then analyzed by GC−MS under EI. **Results** The components of papaverine in different parts of the original drug plant were analyzed，It was found that the order of papaverine content from low to high was root < stem < leaf < flower < frui;Papaverine was not found in plant seeds;Papaverine content in papaverine seedlings was extremely low,Only after concentration and volume determination can it be detected. **Conclusions** The content and distribution of papaverine in the original plants were analyzed systematically，It filled the blank of the study on the distribution of papaverine in the original drug plants in China, Therefore，It provides the reference of GC-MS method and original value drug strain cases for the laboratories that encounter similar cases in the future.

**KEY WORDS:** papaverine；Original plant；Distribution；Extracts；GC-MS

罂粟是种美丽的植物，叶片碧绿，花朵五彩缤纷，茎株亭亭玉立，蒴果高高在上。罂粟成长周期是 0.5 -2 个月，一般成长在 3-10 月份，是毒品海洛因的原植物，最早被人们发现并应用于麻醉和医学镇痛，之后发现反复使用会使人产生耐受性，精神依赖性和身体依赖性，成为提炼毒品的重要原材料。在罂粟果实上提取的汁液，可加工成鸦片、吗啡、海洛因等 30 种生物碱[1]。因此鸦片成为世界上毒品的重要根源，而罂粟这一美丽的植物可称之为“恶之花”。

[1]*通讯作者：张昌方　安徽省金寨县人　研究生学历　理化检验研究方向　电子邮箱：271827954@qq.com

罂粟碱和吗啡、可待因、蒂巴因、那可汀为生物碱类物质[2]，均是毒品鸦片固体样本中的有效成分。本文通过专项对毒品原植株中罂粟碱成分的分布进行深度研究。利用该项研究成果，使基层公安战线的民警有深刻地了解，最终达到精准打击违法犯罪分子利用毒品原植株并对其进行延伸犯罪的目的。

罂粟碱(papaverine)，化学名为 6，7-二甲氧基一1一(3，4一二甲氧基苄基)一异喹啉[6，7-dimeboxy 一1一(3，4-dimethoxybenzy1)一 isoquinokine]，别名为帕帕非林，结构式见图 1，是从鸦片(opium)中提取或化学合成制得的一种异喹啉类生物碱，为结晶或白色结晶性粉末， 熔点为 146～148° C，几乎不溶于水，微溶于乙醇和乙醚，易溶于氯仿。罂粟碱对血管、支气管、胃肠道、胆道等平滑肌都有松弛作用，主要用于脑血栓、肺栓塞、肢端动脉痉挛及动脉栓塞性疼痛等病症的辅助治疗。久服易成瘾，过量摄入会引起心律不齐，严重时致人死亡。[3]

图 1 罂粟碱结构式

Fig. 1 The structure of papaverin

罂粟碱的分析方法主要有：化学分析方法（非水滴定法）光谱分析法（分光光度法，荧光法、化学发光分析法、原子光谱法）电化学分析法，色谱和电泳分离分析方法（TLC、HPTLC、GC、HPLC、电泳法），以及免疫分析法。[4，5] 本文主要采用色谱质谱联用方法进行分析。

# 1 材料与方法

## 1.1 原理：

根据阿片生物碱的理化性质，罂粟植株中阿片生物碱在强酸性条件下被破坏，溶于水溶液。在碱性条件下溶于有机溶剂提取，提取液直接上机测定，可直接定性检出多种阿片生物碱[6]，用其中比较有代表性的罂粟碱作为检出指标。

## 1.2 主要仪器和试剂

罂粟碱标准品溶液（100ug/ml 天津阿尔塔科技有限公司）；GC/MS(thermo 1300 ISQ,美国赛默飞公司；高速冷冻研磨仪（JXFSTPPRP-CL,上海净信实业有限公司）；电子天平（AL104,梅特勒-托利多仪器有限公司）；高速离心机（GT16-3,北京时代北利离心机有限公司）；氮吹仪（AG-DCY-12K,上海欧戈电子有限公司）；高速混匀器（Multi Reax,德国海道尔夫公司）；超声波 （SB-3200D,宁波新芝生物公司）；移液器（100-1000ul、20-200ul，德国 BRAND 公司）；三氯甲烷、异丙醇、冰醋酸 、NaOH （均为分析纯，国药集团化学试剂）；PH 试纸。

## 1.3 仪器条件

美国赛默飞公司气质联用仪 thermo 1300 ISQ DB-5 30 m×0.25 mm×0.25 μm 色谱柱；程序升温：初始温度 60 ℃，以 15℃/min 升至 300 ℃，保持 15min；载气：高纯 He，流速：1 mL/min，进样口温度：280 ℃，传输线温度：250 ℃，离子源温度：230 ℃；电子轰击离子源：70 eV，分流比 20:1 ,Scan 采集,质量采集范围：m/z 45～200 amu，溶剂延迟：3 min。

## 1.4 标准品配置

精确移取罂粟碱标准品溶液适量，用乙醇配制成浓度为 0.002mg/ml 的标准品溶液，密封，置于冰箱中冷藏保存备用；分别配置 0.5%冰醋酸溶液、0.1mol/L NaOH 溶液、（提取剂）二氯甲烷：异丙醇=3:1 的储备液，密封，置于冰箱中冷藏保存备用。

### 1.5 样本制备方法

#### 1.5.1 检材状态与制备

检材一：根，取自成年罂粟原植株，阴干状态。

检材二：茎，取自成年罂粟原植株，阴干状态。

检材三：叶，取自成年罂粟原植株，阴干状态。

检材四：花，取自成年罂粟原植株，阴干状态。

检材五：果实，取自成年罂粟原植株，阴干状态。

检材六：籽，取自成年罂粟原植株，阴干状态。

检材七: 罂粟幼苗，阴干状态，生长周期约 0.5 个月。

检材八：空白检材（野菜幼苗），外观形态接近罂粟幼苗，阴干状态。

使用高速冷冻研磨仪，分别对检材一、检材二、检材三、检材四、检材五、检材六、检材七、检材八进行研磨成粉末。

#### 1.5.2 成年植株中不同部位的检材提取

分别称取检材一、检材二、检材三、检材四、检材五、检材六各 100mg 样品于试管中，加入 5ml0.5%的冰醋酸溶液，超声 30min 后离心取上清液，加入 0.1mol/L NaOH 溶液调 PH 值约 8.7，再加入提取溶剂 2ml，涡旋震荡 10min，离心取下层有机相作为提取物溶液,进样分析[7]。

#### 1.5.3 不同时间段的检材提取

称取检材七 100mg 样品于试管中，操作同 1.5.2，将样品溶液浓缩至 50ul。进样分析。

#### 1.5.4 空白检材的提取

称取检材八 100mg 样品于试管中，操作同 1.5.2，将样品溶液浓缩至 50ul。进样分析。

## 2 结果

### 2.1 样品前处理条件的选择

#### 2.1.1 罂粟原植株不同部位的选择

本文开始研究罂粟碱在毒品原植株中果实、花和叶中的分布，随着案件的侦办和研究的深入发现这三个部分并不能覆盖整株植株，不全面。笔者从植株整体结构入手，分别对根、茎、叶、花、果实、种子六个部位进行选择，深入开展研究，检测结果见表 1。

表 1 罂粟碱等五种成分在原植株不同部位的定性分析

**Table 1** Qualitative analysis of papaverine and other five ingredients in different parts of original plant

| 序号 | 检材序号 | 检材名称 | 五种成分定性分析 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 罂粟碱 | 吗啡 | 可待因 | 蒂巴因 | 那可汀 |
| 1 | 检材一 | 原植株的根 | + | + | + | + | + |
| 2 | 检材二 | 原植株的茎 | + | + | + | + | + |
| 3 | 检材三 | 原植株的叶 | + | + | + | + | + |
| 4 | 检材四 | 原植株的花 | + | + | + | + | + |
| 5 | 检材五 | 原植株的果实 | + | + | + | + | + |
| 6 | 检材六 | 原植株的种子 | - | - | - | - | - |
| 7 | 检材七 | 幼苗原植株 | + | + | + | + | + |
| 8 | 检材八 | 空白检材 | - | - | - | - | - |

注：“+”代表检出；“-”代表未检出。

#### 2.1.2 检材的处理

本文在处理毒品原植株不同部位的检材时，发现每个部位的检材特性均不一样，比如，叶、花、果极易提取，根、茎、种子则很难提取。如果仅简单处理，预计达不到在同一水平展现目标物

分布的效果。因此，笔者将每种检材均使用高速冷冻研磨仪进行研磨粉碎，取等量的粉末使用同种提取方法进行实验，比对结果。

## 2.2 方法的优化

### 2.2.1 叶绿素干扰的排除

笔者依照罂粟碱的特性，按照在碱性环境里使用有机溶剂提取，经过涡旋、震荡、超声等步骤进行提取，发现叶、花中叶绿素的干扰比较严重，影响了实验效果。本文采用二氯甲烷与异丙醇的混合溶液作为提取液，减少了叶绿素干扰。

### 2.2.2 标准方法的优化

本文参照了相关的文献和方法，对原植株的不同部位检材进行提取和 GC-MS 分析。先在酸性环境进行水解，再在碱性环境下，使用混合溶液进行提取。因标准方法中混合溶液有三氯甲烷异丙醇的比值分别为 9:1 和 3:1 的不同比例，且三氯甲烷是易制毒化学药品，被管制不易购买。笔者经过不断试验，采用了二氯甲烷：异丙醇=3:1 的混合溶液作为提取液。最后通过使用 GC-MS 对目标物峰进行定性分析，特征离子提取罂粟碱的色谱峰进行面积积分，积分见表 2，谱图见图 2，来直观表现罂粟碱在毒品原植株的分布情况。

表 2 罂粟碱在毒品原植株不同部位的定量分析

**Table 2** The Quantitative analysis of papaverine in different parts of the original drug plant

| 序号 | 进样口温度/℃ | 传输线温度/℃ | 保留时间/min | 罂粟碱的峰面积（*10$^7$） | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 根 | 茎 | 叶 | 花 | 果实 |
| 3 | 280 | 250 | 14.22 | 6 | 19 | 25 | 28 | 930 |

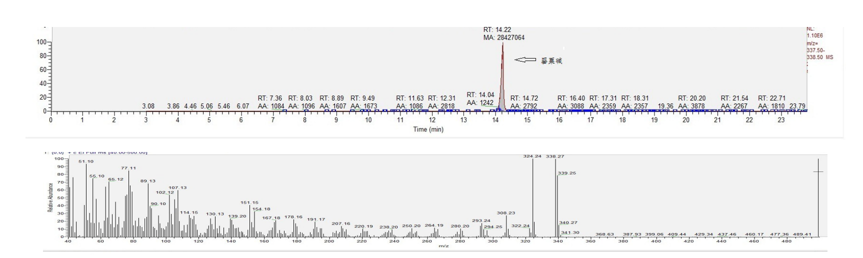


图 2 毒品原植株中花部位的罂粟碱定性定量分析谱图（GC/MS）

**Fig. 2** Qualitative Quantitative analysis of papaverine in the flower of the original plant

通过对毒品原植株不同部位的罂粟碱成分和含量进行分析，得到罂粟碱含量由低到高的顺序是根＜茎＜叶＜花＜果实。按照标准化方法处理种子时，并未能检出罂粟碱成分。原植株幼苗按照标准化方法处理得到的检材溶液，再经过浓缩定容后进样分析，才能检出罂粟碱成分，幼苗中罂粟碱含量极低。因此，罂粟幼苗的状态暂不予成年植株并行对比。

# 3 案件应用

笔者在工作实践中，每年的 4-5 月是罂粟开花挂果的高峰期，禁毒部门在“春铲秋禁”行动的踏踩工作中，都会将大量铲除的罂粟原植株送至实验室进行鉴定。以前仅习惯对原植株某一部位的成分进行认定，如罂粟果实。随着查处力度加大，犯罪嫌疑人为了逃避公安机关打击，将毒品原植株除的其他部位，通过加工处理变换形态后替代果实进行违法犯罪活动，增加了犯罪的隐蔽性和迷惑性。为了应对复杂多样的毒品犯罪形式，最大可能地给予一线实战部门提供技术支持，笔者系统性地对毒品原植株各个部位的罂粟碱成分和含量进行了研究。

# 4 结论

本实验系统地分析了罂粟碱在毒品原植株中含量的分布，填补了国内在毒品原植株中罂粟碱分布研究的空白，给以后遇到类似案件的实验室提供 GC-MS 方法参考和毒品原值株案件的借鉴，对一线禁毒民警在毒品原植株类犯罪案件的侦破提供精准指导和强有力的技术支持。

## 参考文献

［1］梁琼，张燕君,杨路路，等.毒品原植物罂粟与其近缘物种的形态学差异解析［J］.刑事技术. 2021.46（5）：464-470

(LIANG Qiong,ZHANG Yanjun,YANG Lulu,et al.Morphological Divergences between Drug-sourced Plant-Papaver Somniferum and Its Related Species［J］.Forensic Science and Technology. 2021.46（5）：464-470)

［2］刘应琪，杨延康，伏华，等.LC-MS/MS 法测定火锅底料中吗啡、可待因、罂粟碱、那可汀和蒂巴因含量的不确定度评定［J］.食品安全导刊.2022.12（上）：48-54

（IU Yingqi，YANG Yankang,FU Hua，et al.Evaluation of the Uncertainty of Measurement for the Determination of Morphine，Codeine，Papaverine，Noscapine And Thebaine in Hot Pot Base by LC-MS/MS［J］.China Food Safty Magezine. 2022.12（top）：48-54）

［3］胡凤祖,皮立 ,师治贤. 高效液相色谱一荧光检测法测定罂粟籽和火锅汤料中的罂粟碱［J］.色谱.2005.23(6):639-641

(HU Fengzu,PI Li,SHI Zhixian. Determination of Papaverine in Seeds of Papaver somniferum L． and Soup of Chafing Dish by High Performance Liquid Chromatography-Fluorescence Detection ［J］.Chinese Journal of Chromatography. 2005.23(6):639-641)

［4］赵美萍,闫瑾,李元宗,等.罂粟碱检测方法研究进展［J］.化学进展.2005.17(5):897-904

(ZHAO Meiping,YAN Jin,Li Yuanzon, et al. Research Progress in Papaverine Determinatio［J］. Progress In Chemistry. 2005.17(5):897-904)

［5］沈平，谢朝梅，谢燕湘.气相色谱-质谱法测定食品中罂粟壳提取物的残留量［J］.理化检验-化学分册.2016.52:48-51

(SHEN Ping,XIE Chaomei,XIE Yanxiang.GC-MS Determination of Residual Poppy Shell Extract in Food［J］.PTCA(partB:chem anal.) 2016.52:48-51)

［6］刘奋，戴京晶，林奕芝，等.GC／MS 法测定掺入食品中罂粟壳残留的方法研究［J］.中国卫生检验杂志.2003.12.13（6）:714

(LIU Fen，DAI Jingjing，LIN Yizhi et al. Detection of Residual poppy in Food by GC／MS［J］. Chinese Journal of Health Laboratory Technology. 2003.12.13（6）:714)

［7］GB/T 39879-2021 疑似毒品中鸦片五种成分检验气相色谱和气相色谱-质谱法[S]. GB/T 39879-2021 Examination methods for five components in opium in suspected drugs-Gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry[S]